

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07249795 A**

(43) Date of publication of application: **26.09.95**

(51) Int. Cl

**H01L 33/00**

(21) Application number: **06038157**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(22) Date of filing: **09.03.94**

(72) Inventor: **OBA YASUO  
HATANO GOKOU**

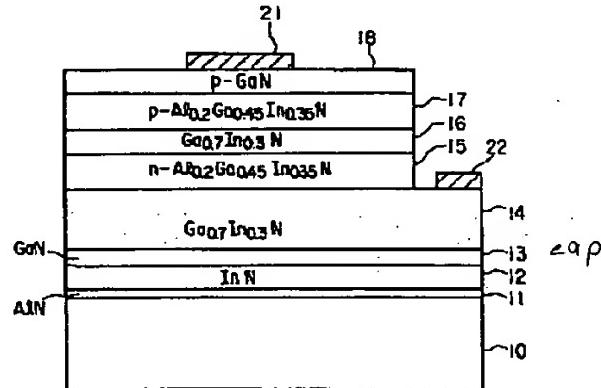
(54) SEMICONDUCTOR DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To realize a high luminance short wavelength semiconductor light emitting element by growing a high quality AlGaN based thin film with high reproducibility on a saphire substrate.

CONSTITUTION: The semiconductor light emitting element comprises a plurality of semiconductor layers of AlGaN based material laminated through buffer layers on a saphire substrate 10 wherein the buffer layer comprises a first porous AlN buffer layer 11 for polarity control and nucleus formation formed sparcely (granularly) by 10nm or less on the surface of the substrate 10, and a second InN buffer layer 12 for relaxing thermal stress formed thicker than the first buffer layer 11.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



**[Claim(s)]**

[Claim 1] It is the semiconductor device characterized by for the aforementioned buffer layer consisting of AlGaN system material in the semiconductor device which comes to carry out the laminating of two or more semiconductor layers which consist of AlGaN system material through a buffer layer on a single crystal substrate, and being formed in the aforementioned substrate front face in the shape of porosity for polar control and nucleation.

[Claim 2] The semiconductor device which comes to carry out the laminating of two or more semiconductor layers which are characterized by providing the following, and which consist of AlGaN system material through a buffer layer on a single crystal substrate. The aforementioned buffer layer is the 1st buffer layer for polar control and nucleation which consisted of AlGaN system material and was formed in the aforementioned substrate front face in the shape of porosity. The 2nd buffer layer for heat distortion relief which consisted of AlGaN system material and was formed on the 1st buffer layer more thickly than this buffer layer.

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] this invention relates to the semiconductor device which aimed at improvement of the buffer layer especially prepared between a substrate and the semiconductor laminated structure for element creation with respect to the semiconductor device which used AlGaN system material.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] GaN which is one of the III-V group compound semiconductors containing nitrogen has a band gap as large as 3.4eV, and it is a transited [ directly ] type, and is expected as a charge of short wavelength light-emitting-device material. Since there is no good substrate which carries out grid adjustment, although it grows up in many cases on silicon on sapphire by this material system, since sapphire and GaN have grid mismatching as large as about 15%, they tend to grow in the shape of an island. Furthermore, if the thickness was thickened in order to grow up a good GaN layer, since transposition would increase at the time of cooling according to the heat expansion difference between silicon on sapphire and

GaN (or AlGaN) or a crack would arise, it was difficult to grow up a quality film.

[0003] On the other hand, in order to ease the influence of grid mismatching, amorphous or the method of forming a GaN layer on it, after forming AlN of a polycrystal or GaN as a buffer layer by low-temperature growth of an ultra-thin film is learned on silicon on sapphire. At this time, the buffer layer of a polycrystal eases heat distortion, it becomes amorphous or the seed crystal to which the direction gathered at the time of the elevated temperature whose microcrystal contained inside the buffer layer is 1000 degrees C, and it is thought that the crystal quality of a GaN layer improves.

[0004] When this method is used, the quality of the crystal expressed with the half-value width of an X diffraction is greatly dependent on the growth conditions of a buffer layer. That is, when a buffer layer is thick, in order that the direction of seed crystal used as a growth nucleus may be in disorder, crystal quality deteriorates. On the other hand, although half-value width decreases as buffer thickness becomes thin, if too thin, the function of a buffer layer will completely be lost and the surface state of a crystal will deteriorate rapidly. That is, the growth conditions of a buffer layer were restricted upwards severely, and it was not able to be said that crystal quality was also enough.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, it is difficult to carry out the crystal growth of the quality AlGaN system thin film on silicon on sapphire conventionally. Furthermore, even if it uses the buffer layer of amorphous \*\*\*\*\*\*, it cannot be said that the crystal quality of the AlGaN system thin film which the growth conditions of a buffer layer are restricted upwards severely, and is formed on a buffer layer is also enough. For this reason, it was difficult to realize the semiconductor light emitting device of the high brightness short wavelength which used AlGaN system material.

[0006] this invention is to offer the semiconductor device which it was made in consideration of the above-mentioned situation, and the place made into the purpose can form a quality AlGaN system thin film with sufficient repeatability also on the substrate which does not carry out grid adjustment, for example, enables realization of a high brightness short wavelength

semiconductor light emitting device.

[0007]

[Means for Solving the Problem and its Function] The following composition is used for this invention in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, in the semiconductor device to which invention of the 1st of this application comes to carry out the laminating of the semiconductor layer which consists of AlGaInN system material through a buffer layer on a single crystal substrate, a buffer layer consists of AlGaInN system material, and it is characterized by being formed in a substrate front face in the shape of porosity.

[0008] Here, the following are raised as a desirable embodiment of this invention.

- (1) A buffer layer is sparsely formed in a substrate front face very thinly (granular), and average thickness should be less than 10nm.
- (2) A buffer layer should be AlN.
- (3) a single crystal substrate -- silicon on sapphire -- it is the c-th page of silicon on sapphire preferably
- (4) The semiconductor layer formed on a buffer layer should make the double hetero structure which sandwiched the barrier layer in p type and the n type clad layer, and should constitute light emitting diode.
- (5) 350-800 degrees C of growth temperature of a buffer layer should be 500-700 degrees C more desirably.
- (6) Perform temperature up process until it carries out the growth start of the semiconductor layer for element formation in the hydrogen atmosphere which does not contain ammonia after forming a buffer layer.

[0009] moreover, the 1st buffer layer formed in the substrate front face in the shape of porosity by a buffer layer consisting of AlGaInN system material in the semiconductor device which comes to carry out the laminating of the consisting [ invention of the 2nd of this application / through a buffer layer / of AlGaInN system material ]-on single crystal substrate semiconductor layer and the 1st buffer layer -- a band gap -- narrow -- the [ and ] -- it is characterized by constituting from a laminated structure with the 2nd buffer layer formed more thickly than 1 buffer layer

[0010] Here, the following are raised as a desirable embodiment of this invention.

- (1) The 1st buffer layer is sparsely formed in a substrate front face very thinly (granular), and average thickness should be less than 10nm.
- (2) The 1st buffer layer is AlN and the 2nd buffer layer should be InN or GaInN.
- (3) Form the cap layer for preventing evaporation of In of this buffer layer on the 2nd buffer layer.
- (4) a single crystal substrate -- silicon on sapphire -- it is the c-th page of silicon on sapphire preferably
- (5) 350-800 degrees C of growth temperature of a buffer layer should be 500-700 degrees C more desirably.
- (6) The semiconductor layer formed on a buffer layer should make the double hetero structure which sandwiched the barrier layer in p type and the n type clad layer, and should constitute light emitting diode.
- (7) Perform temperature up process until it carries out the growth start of the semiconductor layer for element formation in the hydrogen atmosphere which does not contain ammonia after forming a buffer layer.

[0011] According to research of this invention persons, it became clear that the growth nucleation for polar control of a growth side is essentially important for everything but the grid mismatching relief conventionally considered as a role of a buffer layer. That is, since a substrate crystal and a nitrogen raw material react and sapphire has the non-polar crystal structure when a GaN layer is directly grown up without a buffer layer on silicon on sapphire, the polarity of the nitride which is a product becomes the disordered thing.

[0012] Since the raw material molecule which works as a nitrogen source of supply of V group element, or its decomposition product stops at a front face effectively and N atomic plane is first formed on the other hand when substrate temperature is 700 degrees C or less, it is a growth side. It is controlled by the A<sup>th</sup> page out of which the III group atom came. When it follows, for example, the ammonia of low cracking severity is used for N raw material, since N raw material is insufficient, formation of N atomic plane (B<sup>th</sup> page) which becomes unstable is suppressed. This is considered to be the big reason of crystal upgrading by the low-temperature growth buffer layer.

[0013] Therefore, it is thought that the growth nucleation for polar control of

a growth side is important as a role of a buffer layer, the growth nucleus which works in this way does not need to exist as a film, and the direction rather formed in a substrate front face sparsely does not depend it on growth conditions, thickness, etc. of a buffer layer, but its crystal quality improves. It is because it is thought that GaN does not almost have the crystal defect which originates in grid mismatching in the field which grew up to be a longitudinal direction along the substrate front face from the growth nucleus beforehand formed at low temperature, and grew from one growth nucleus as a result since, as for this, GaN cannot usually form a growth nucleus easily due to the substrate temperature of 800 degrees C or more on a silicon-on-sapphire front face.

[0014] In addition, it is conventionally considered to be the cause that the portion into which the substrate carried out the direct reaction of the degradation of the rapid crystal quality produced when a buffer layer is thin to the nitrogen raw material, and polarity was confused is formed. It is III after specifically growing up a buffer layer by supply of an III group raw material (TMA) and V group raw material (NH<sub>3</sub>) the case where the GaN layer for semiconductor device formation is grown up for example, through an AlN buffer layer on silicon on sapphire. It is another, after stopping supply and carrying out the temperature up of the group raw material to predetermined temperature. An III group raw material (TMG) is supplied and growth of a GaN layer is started. Since V group raw material has been supplied at this time, when a buffer layer is thin, a substrate will carry out a direct reaction to ammonia in temperature up process.

[0015] On the other hand, if ammonia is not included for a temperature up or it carries out under the atmosphere only containing the nitrogen raw material of only the minute amount which prevents desorption of a nitrogen element, nucleation will be made, without nitriding a substrate front face. However, since greatly different gas of thermal properties, such as hydrogen and ammonia, will be changed and the thermal property of a controlled atmosphere changes after temperature rises in this case, the problem that the skin temperature of a substrate changes arises. This invention persons found out that 70 or less Torrs of things to which gaseous thermal conductivity decreases growth rapidly and which are desirably performed under reduced pressure of 40 or less Torrs were important, in order to stop

this.

[0016] Drawing 9 shows the relation between the AlN buffer thickness when carrying out a temperature up in hydrogen, and the X diffraction half-value width of the GaN layer which grew on it. The epitaxial layer sharply more nearly quality than before is obtained at the time of 3-8nm when buffer thickness is thinner than 10nm. At this time, not the shape of a perfect film but the microcrystal of AlN is formed sparsely, and the buffer layer has become porosity-like. Here, the growth conditions of a buffer layer mean a bird clapper gently, and it leads to improvement in productivity that a quality epitaxial layer is obtained even if buffer thickness is thinner than 10nm.

[0017] Thus, since the layer which the substrate front face was exposed and grows upwards grows from a small nucleus when a porous buffer layer is formed, lateral growth is promoted and it is thought that a layer with few defects can be grown up. In order to promote a lateral crystal growth more, a result with most sufficient using the c-th page of sapphire for a substrate is obtained. Moreover, when a substrate with the variation in a field direction or surface discontinuity is used, the substrate which carried out 10-degree (from 1 degree to 5 degrees [Desirably]) inclination from 0.5 degrees is effective in the direction of the a-th page from the c-th page. More nearly quality film formation is attained by using an inclination substrate.

[0018] Here, the interval of the AlN microcrystal used as a growth nucleus is decided by the growth temperature, and becomes so large that temperature is high. In order not to alienate lateral growth, the elevated temperature to which the interval of a growth nucleus becomes large is desirable. However, in elevated-temperature growth, since the polarity of a growth nucleus is confused, the growth temperature of a buffer layer is restricted. The range of the good result having been obtained is 350 to 800 degrees C, and it is 500 degrees C to 700 degrees C desirably.

[0019] Moreover, if the thickness is thickened in order to grow up a good GaN layer even if it uses this method, since the growth temperature of GaN is as high as about 1000 degrees C, transposition will increase at the time of cooling according to the heat expansion difference between silicon on sapphire and GaN (or AlGaInN), or a crack will arise. Therefore, a buffer layer is thickened at heat distortion relief, and it is necessary to low-

temperature-ize growth temperature simultaneously and to make distortion by the temperature gradient small. However, if the 1st buffer layer for growth nucleation is thickened, in order that the direction of seed crystal used as a growth nucleus may be in disorder, crystal quality deteriorates. Then, in this invention, it is effective to carry out the laminating of the 2nd buffer layer for heat distortion relief on the 1st buffer layer for growth nucleation.

[0020] The buffer layer for heat distortion relief does not necessarily need to be amorphous or polycrystal. Therefore, the material in which crystallization temperature contains In which has been considered to be a single crystallized plain-gauze cone for a low reason as a composition element can be used as the 2nd buffer layer. That is, since combination with N is weak and In has flexibility to AlN, the buffer layer which contains In as a composition element can ease distortion effectively. In addition, besides the material which contains In in the 2nd buffer layer as a composition element, if it is the latus material of a band gap, generally the thing with good flexibility which it is not sake especially limited but is used is more possible than the 1st buffer layer. In this case, since the buffer layer near a single crystal is used and thickness can be thickened, it is still more effective.

[0021] It is In composition which is effective and is easy to grow as thickness of the 2nd buffer layer for heat distortion relief in the latus range from 50nm to 1000nm at 10 to 90% of the time. Although the surface mobility of In can form greatly the material which contains In so much as a composition element by the latus temperature requirement from 300 degrees C to 1100 degrees C in order to grow up as a buffer layer, since it is hard to carry out nucleation, it is desirable to grow up a layer with little In composition beforehand.

[0022] As mentioned above, in order to form a small growth nucleus in the 1st buffer layer for nucleation, material with large In composition with an effective material with a band gap large [ latus, for example, aluminum composition, ] and a band gap narrow as the 2nd buffer layer for heat distortion relief for example, is effective. Moreover, when forming the element structure which consists of GaN system material on such 2nd buffer layer for heat distortion relief, it is desirable for desorption of In to form beforehand the cap layer which does not contain In(s), such as GaN, AlN, and

AlGaN, in order to prevent desorption of In by the 500 to 800 degrees C [ which is not rapid ] substrate temperature requirement. This cap layer thickness should just be in the range of 50 to 1000nm.

[0023] In addition, a buffer layer means the shape of a film with the purposes, such as nucleation, polar control, and heat distortion relief, and a granular crystal layer by this invention. Thus, according to this invention, the microcrystal of AlN is sparsely formed on a substrate by forming the buffer layer of the shape of porosity, such as AlN, on single crystal substrates, such as sapphire. This serves as a nucleus of longitudinal direction epitaxial growth of a semiconductor layer. Moreover, by [ which do not contain ammonia for a temperature up until it carries out the growth start of two or more semiconductor layers for semiconductor device creation after forming a buffer layer ] performing hydrogen atmosphere, for example, the reaction of a substrate front face and nitrogen is prevented and the polar disorder of a substrate front face can be prevented. Therefore, as a result which can aim at the crystal quality of two or more semiconductor layers formed on a buffer layer, and improvement in repeatability, growth of the AlGaInN layer of a low defect is attained and it becomes realizable [ a high brightness short wavelength light emitting device ].

[0024] Moreover, by forming the 2nd buffer layer, such as InN and GaInN, on the 1st buffer layer, such as AlN, the 2nd buffer layer will function as a heat distortion relief layer, and becomes effective by crystal upgrading of two or more semiconductor layers formed on a buffer layer.

[0025]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to a drawing.

(Example 1) Drawing 1 is the cross section showing the element structure of the blue light emitting diode concerning the 1st example of this invention. That is, on the c-th page of silicon on sapphire (single crystal substrate) 10, growth formation of the 1st buffer layer 11 (9nm) of AlN for growth nucleation and polar control is carried out at 580 degrees C, growth formation of the 2nd buffer layer 12 (0.5 micrometers) of InN further for heat distortion relief is carried out at 500 degrees C, and growth formation of the GaN cap layer 13 (0.1 micrometers) for In antiflashing is carried out at a top.

[0026] After these each class 11-13 is formed, a temperature up is carried out to 1050 degrees C. The Ga0.7 In0.3 N defective reduction layer 14 (3.0 micrometers) for crystal-defect reduction, As an element n type aluminum0.2 Ga0.5 of Si dope which operates The In0.35N clad layer (1.0 micrometers) 15 and Ga0.7 In0.3 N layer barrier layer (0.5 micrometers) 16, the p type aluminum0.2 Ga0.5 In0.35N clad layer (1.0 micrometers) 17 of Mg dope, and the p type GaN contact layer (0.5 micrometers) 18 of Mg dope are formed one by one.

[0027] And on the contact layer 18, Au/Cr/Pd is formed as a p lateral electrode 21, and Au/AuGe is formed as an n lateral electrode 22 on the defective reduction layer 14.

[0028] With such structure, the 1st buffer layer 11 of AlN is sparsely formed granular on a substrate 10, becomes porosity-like, and serves as an effective growth nucleus in the case of growth of the AlGaInN system semiconductor layer for the element creation which follows. Furthermore, the 2nd buffer layer 12 of InN can be committed as a heat distortion relief layer, and can prevent beforehand generating and the crack of transposition resulting from the heat expansion difference of an AlGaInN system semiconductor layer and a substrate 10. That is, a good AlGaInN system semiconductor layer can be formed by work of two buffer layers 11 and 12, and it becomes possible to realize light emitting diode of high brightness short wavelength.

[0029] Drawing 2 changes the band gap of a barrier layer 16, and changes luminescence wavelength. Drawing 2 (a) is the example of green light emitting diode, and is setting [ composition of defective reduction layer 14' ] composition of aluminum0.2 Ga0.25In0.55N and barrier-layer 16' to Ga0.5 In0.5 N for composition of Ga0.5 In0.5 N, clad layer 15', and 17'. Drawing 2 (b) is the example of red light emitting diode, and is setting [ composition of defective reduction layer 14" ] composition of aluminum0.2 Ga0.05In0.75N and barrier-layer 16" to Ga0.3 In0.7 N for composition of Ga0.3 In0.7 N, clad layer 15", and 17".

[0030] Drawing 3 (a) is the example which used Ga0.5 In0.5 N mixed crystal as the 2nd buffer layer 32 for heat distortion relief, and AlGaN was used for it as a cap layer 33. Moreover, in this case, the 1st buffer layer 11 for nucleation may omit, and drawing 3 (b) is such an example. Other mixed crystal, such as aluminum0.5 In0.5 N mixed crystal, can be similarly used as

a buffer layer 32 for heat distortion relief. Since evaporation of In is slow when using mixed crystal as the 2nd buffer layer 32 for heat distortion relief, the cap layer 33 for In antiflashing may be omitted, and drawing 3 (c) is such an example.

[0031] Drawing 4 is the outline block diagram showing the growth equipment used for manufacture of this example element. 41 in drawing is a coil made from a quartz, and raw material mixed gas is introduced from a gas inlet 42 in this coil 41. And the gas in a coil 41 is being exhausted from the flueing mouth 43.

[0032] The susceptor 44 made from carbon is arranged in the coil 41, and the sample substrate 47 is laid on this susceptor 44. Moreover, IH of the susceptor 44 is carried out by the high frequency coil 45. In addition, the temperature of a substrate 47 is measured by the thermocouple 46 of illustration, and is controlled by another equipment.

[0033] Next, the manufacture method of light emitting diode using the growth equipment of drawing 4 is explained. First, the sample substrate 47 (silicon on sapphire 10) is laid on a susceptor 44. 1l./m of high grade hydrogen is introduced from a gas inlet 42, and the atmosphere in a coil 41 is replaced. Subsequently, the flueing mouth 43 is connected to a rotary pump, the inside of a coil 41 is decompressed, and an internal pressure is set as the range of 20 - 70Torr.

[0034] Subsequently, a substrate 47 is heated at 1100 degrees C in hydrogen, and a front face is defecated. Subsequently, H<sub>2</sub> after reducing substrate temperature at 450-900 degrees C It is gas The organic compound containing gas, two HN<sub>4</sub> gas, or N, for example, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, While changing, it is the organic-metal Ga compound (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, for example, Ga. Or Ga<sub>3</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> It grows up by introducing. NH<sub>3</sub> It is the organic-metal aluminum compound (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, for example, aluminum, simultaneously. Or aluminum (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> and the organic-metal In compound (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, for example, In, Or In<sub>3</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> It introduces and addition of aluminum and In is performed.

[0035] In doping, it also introduces the raw material for doping simultaneously. as the raw material for doping -- as the object for n types -- Si hydride 4, for example, SiH, or -- as the organic-metal Si compound (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, for example, Si, and the object for p types -- an organic-metal Mg compound, for example, Cp<sub>2</sub>Mg, or organic metal (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn etc. -- it is used

It grows up under the atmosphere which does not contain hydrogen, such as nitrogen and Ar, when forming the layer containing In, in order to incorporate In and to improve a rate, and is 2 N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> with cracking severity higher (CH<sub>3</sub>) than ammonia as a raw material. It uses.

[0036] In addition, in order to gather the rate of activation of p type dopant, it is important to suppress mixing of the hydrogen of a under [ a crystal ]. Then, in order to stop the maceration of nitrogen, it cools in ammonia, and at the temperature not more than it, 700 degrees C cools in inert gas in order to suppress mixing of the hydrogen in a cooling process from 850 degrees C from growth temperature. Furthermore, when it is necessary to gather the rate of activation of p type dopant, it heat-treats in nitrogen [ which was generated by RF plasma ] radical. Desorption of the nitrogen atom out of a crystal depends this on the ability for it to prevent completely and remove crystal defects, such as a nitrogen hole, from 900 degrees C for 1200-degree C heat treatment in an elevated temperature to to be not only possible, but.

[0037] Specifically, it is NH<sub>3</sub> as a raw material. 1x10<sup>-3</sup> mol/min and Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 11x10<sup>-5</sup> mol/min and aluminum<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>) It grows up by carrying out 1x10<sup>-6</sup> mol/min introduction. In substrate temperature, Si is used for n type and the total flow of 1050 degrees C, pressure 38Torr, and material gas uses Mg for p type at 1 l/min and a dopant. As a raw material, Si (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Cp<sub>2</sub> Mg are used.

[0038] When the X diffraction estimated the wafer obtained in this way, the crystal defect decreased by leaps and bounds, and realization of a high brightness short wavelength light emitting device has been expected. Moreover, it is possible by annealing a wafer in nitrogen radical at 400-1100 degrees C (preferably 700-1000 degrees C) to stop the omission of N in annealing and to form p type layer into low resistance more. The schematic diagram of the equipment for annealing is shown in drawing 10 . In addition, the high frequency coil for the susceptor to which a coil and 92 served as the wafer and, as for 93, 91 in drawing served as the heater, and 94 activating gas, and 95 show the RF generator.

[0039] In addition, as for annealing, it is also effective that the nitrogen content compound which does not emit active hydrogen performs. Since the omission of N in annealing is stopped, H is incorporated and there is also specifically no annealing in the organic compound which has an azide

machine, for example, an ethyl azide, \*\*, it becomes possible to form p type layer into low resistance more.

(Example 2) Drawing 5 is the cross section showing the element structure of the light emitting diode concerning the 2nd example of this invention. This example raises efficiency further by preparing a contact layer not only in the p side but in the n side.

[0040] On the c-th page of silicon on sapphire 50, growth formation of the 1st buffer layer 51 (9nm) of AlN for growth nucleation and polar control is carried out at 350 degrees C, growth formation of the Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N 2nd buffer layer 52 (0.5 micrometers) further for heat distortion relief is carried out at 550 degrees C, and growth formation of the GaN cap layer 53 (0.1 micrometers) for In antiflashing is carried out at 650 degrees C at a it top.

[0041] After these each class 51-53 is formed, a temperature up is carried out to 1050 degrees C. Se or the n type GaN contact layer 54 (2.0 micrometers) of S dope, Se or the S dope GaInN (GaN-Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N) composition diffraction grating layer 55 (1.0 micrometers) for grid mismatching relief, Se or the S dope Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N defective reduction layer 56 (4.0 micrometers) further for crystal-defect reduction, Se which operates as an element, or the n type aluminum<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.55</sub>In<sub>0.35</sub>N clad layer 57 (1.0 micrometers) of S dope (1x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>), The Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N barrier layer 58 (0.5 micrometers), Mg, or the p type aluminum<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.55</sub>In<sub>0.35</sub>N clad layer 59 (1.0 micrometers) of Zn dope (1x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>), Growth formation of the p type GaN contact layer 60 (0.5 micrometers) of Mg or Zn dope (5x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>) is carried out one by one.

[0042] And inert gas or N<sub>2</sub> after Pd:500nm, Cr:100nm, and Au:500nm were formed on the contact layer 60 and AuGe:100nm and Au:500nm were formed on the contact layer 54 It is heat-treated at 400-800 degrees C in inside, and the ohmic electrode (the p lateral electrode 61, n lateral electrode 62) is formed.

[0043] Even if it is such structure, work of the 1st buffer layer 51 of AlN and the 2nd buffer layer 12 of GaInN enables it to form a good AlGaInN system semiconductor layer, and the same effect as the 1st example is acquired. Moreover, by this example, since there is 0.3% of grid mismatching between a barrier layer 58 and the clad layers 57 and 59, luminescence wavelength can form long wavelength and absorption can be reduced.

[0044] In addition, in this example, although the composition diffraction

grating layer 55 for grid mismatching relief was formed, it is not necessary to necessarily make it a diffraction grating. Moreover, not only GaInN but GaN can also be used as a heat distortion relief layer, and drawing 6 is such an example. Here, on the c-th page of silicon on sapphire 50, growth formation of the 1st buffer layer 51 (9nm) of AlN for growth nucleation and polar control is carried out at 350 degrees C, and growth formation of the 2nd buffer layer 72 (0.5 micrometers) of GaN further for heat distortion relief is carried out at 550 degrees C. And growth formation of each class 54-60 is carried out like drawing 5 on this.

[0045] Furthermore, there may not be a buffer layer for heat distortion relief, and drawing 7 is such an example. The 1st buffer layer 51 (5nm of average thickness) of granular AlN for growth nucleation and polar control is formed at 400 degrees C on the substrate 50 turned off 5 degrees in the direction of a from the c-th page of sapphire. And growth formation of each class 54-60 is carried out like drawing 5 on this.

[0046] Lateral growth is promoted for the direction in which the smallest possible grain for growth nucleation is formed sparsely, and a quality layer is made. Moreover, although the striped pattern was observed in many cases by the growth front face when it grew up on the a-th page, mirror-plane growth was attained by adoption of a granular buffer layer. Furthermore, GaN may be used as a buffer layer for growth nucleation, and the maceration of nitrogen can be stopped by introducing the ammonia of a ultralow volume to the limitation that GaN grows in that case.

[0047] Drawing 8 is an ammonia flow rate at the time of growing up GaN, and the relation of a growth rate, even if it decreases ammonia to 1/200 of the total flow (1 l/min), GaN grows and thickness becomes the maximum at the time about [ of the total flow ] of 1/50. Then, when 1 / about 50 to 1/200 ammonia of the total flow is introduced, the maceration of nitrogen is stopped most and can use GaN as a buffer layer for growth nucleation under such conditions.

[0048] In addition, this invention is not limited to each example mentioned above. Element structure is not limited to what was stated in the example at all, and can be changed suitably. It is applicable to what, in short, forms the semiconductor layer which consists of AlGaInN system material on a single crystal substrate, and creates a light emitting device etc. Moreover, a

substrate cannot necessarily be restricted to silicon on sapphire, and can also use the single crystal of SiC and others. Moreover, it is possible not to necessarily restrict this invention to a light emitting device, and to apply also to an elevated-temperature operation semiconductor device. In addition, in the range which does not deviate from the summary of this invention, it can deform variously and can carry out.

[0049]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the crystal quality of the semiconductor layer for the element formation which consists of AlGaN system material, and improvement in repeatability can be aimed at, growth of the AlGaN system semiconductor layer of a low defect is attained as a result, and it becomes realizable [ a high brightness short wavelength light emitting device etc. ].

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section showing the element structure of the blue light emitting diode concerning the 1st example.

[Drawing 2] The cross section showing the modification of the 1st example.

[Drawing 3] The cross section showing another modification of the 1st example.

[Drawing 4] The outline block diagram showing the growth equipment used for manufacture of an example element.

[Drawing 5] The cross section showing the element structure of the light emitting diode concerning the 2nd example.

[Drawing 6] The cross section showing the modification of the 2nd example.

[Drawing 7] The cross section showing the modification of the 2nd example.

[Drawing 8] The property view showing the ammonia flow rate at the time of growing up GaN, and the relation of a growth rate.

[Drawing 9] The property view showing the relation of the X diffraction half-value width of AlN buffer thickness and a GaN layer.

[Drawing 10] The outline block diagram showing the annealer used for the example.

[Description of Notations]

10 50 -- Silicon on sapphire (single crystal substrate)

11 51 -- The 1st buffer layer of AlN

12 -- The 2nd buffer layer of InN

13 53 -- GaN cap layer  
14 56 -- GaInN defective reduction layer  
15 57 -- n type AlGaN clad layer  
16 58 -- n type GaInN barrier layer  
17 59 -- p type AlGaN clad layer  
18 60 -- p type GaN contact layer  
21, 22, 61, 62 -- Electrode  
32 -- GaInN buffer layer  
33 -- AlGaN cap layer  
52 -- The 2nd buffer layer of GaInN  
54 -- n type GaN contact layer  
55 -- n type GaInN composition diffraction grating layer  
72 -- The 2nd buffer layer of GaN

Fig. 1

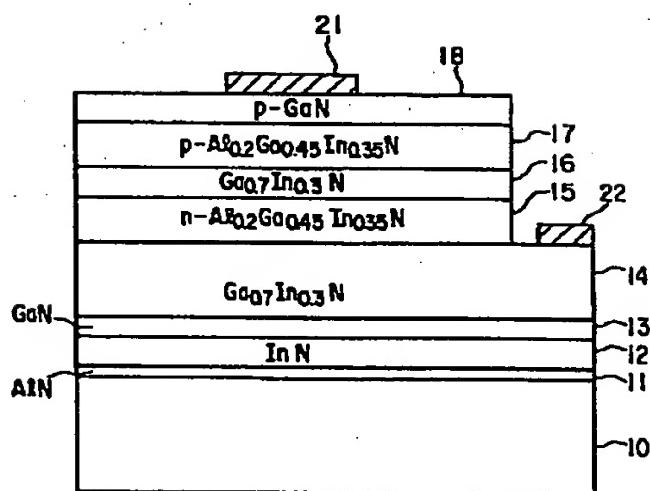


Fig. 2

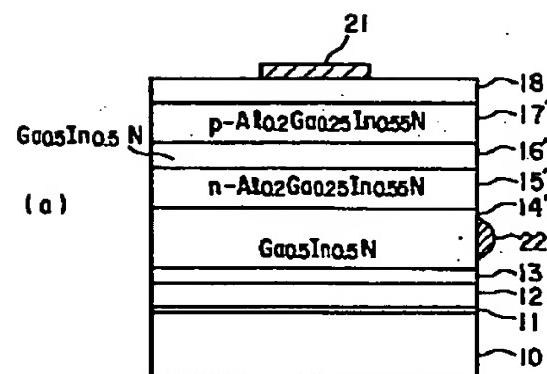


Fig. 4

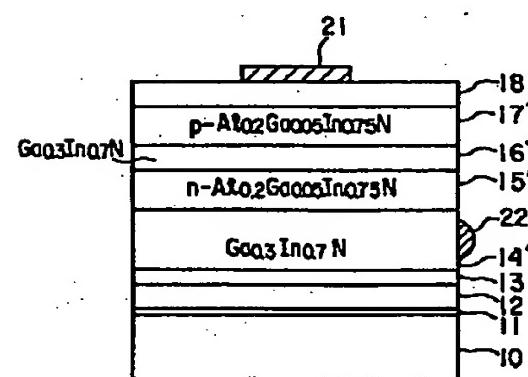
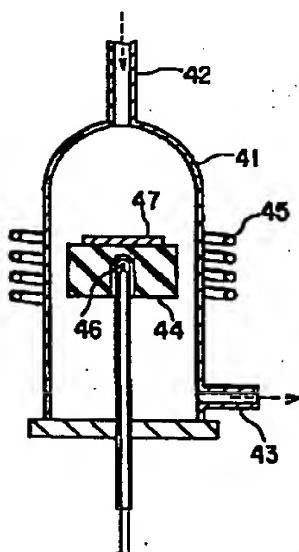


Fig. 8

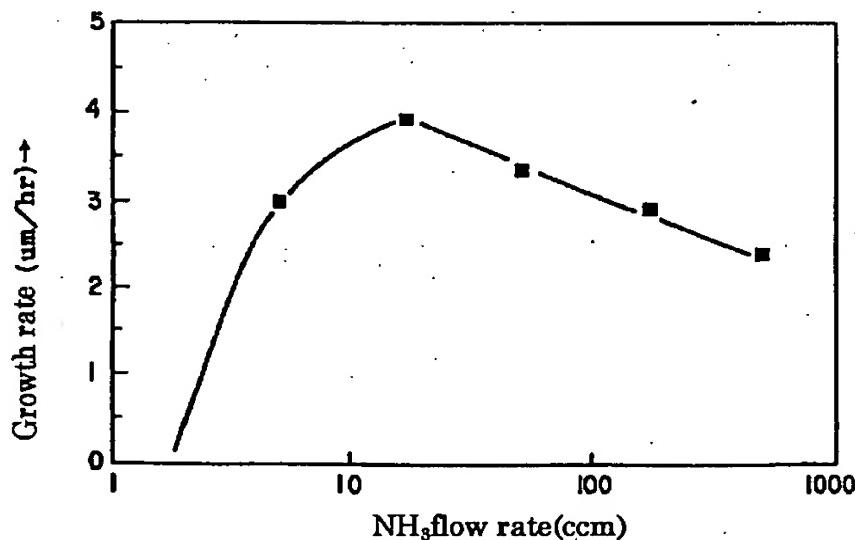


Fig. 3

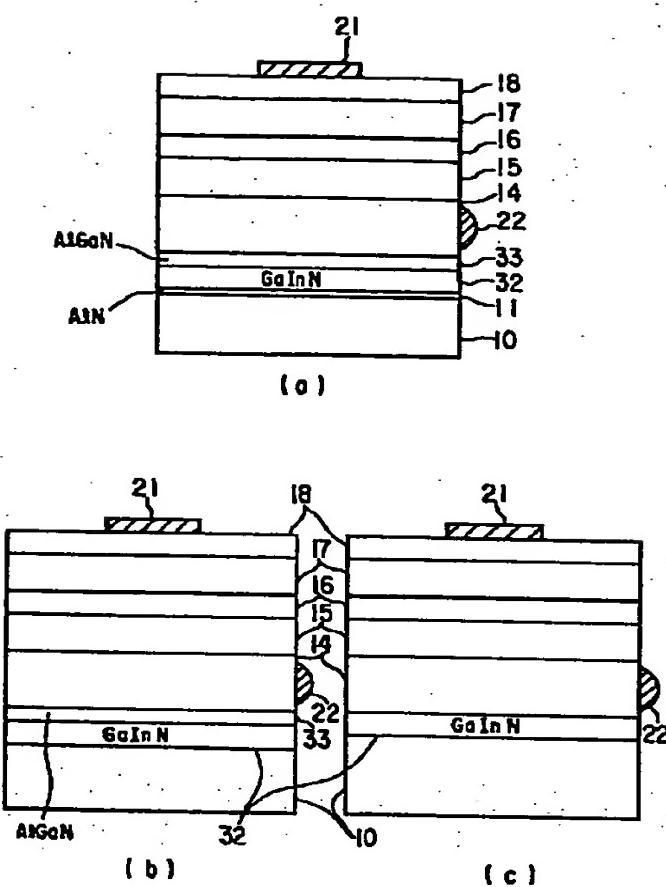


Fig. 5

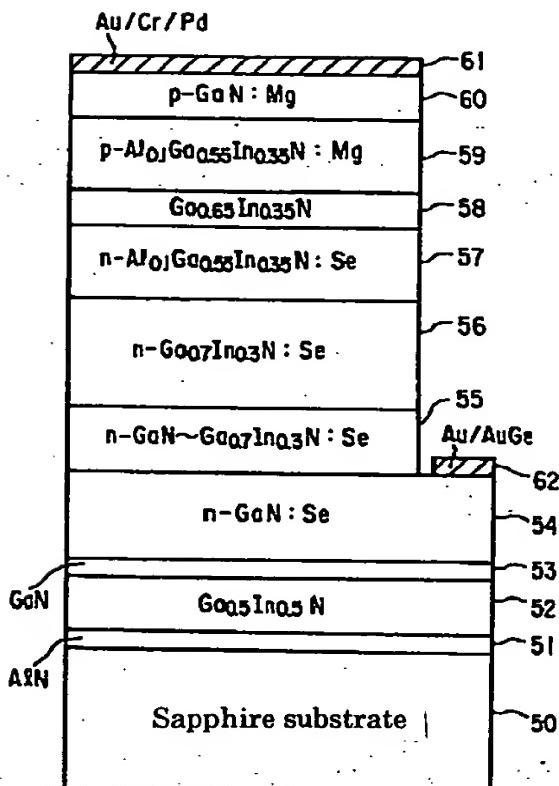


Fig. 6

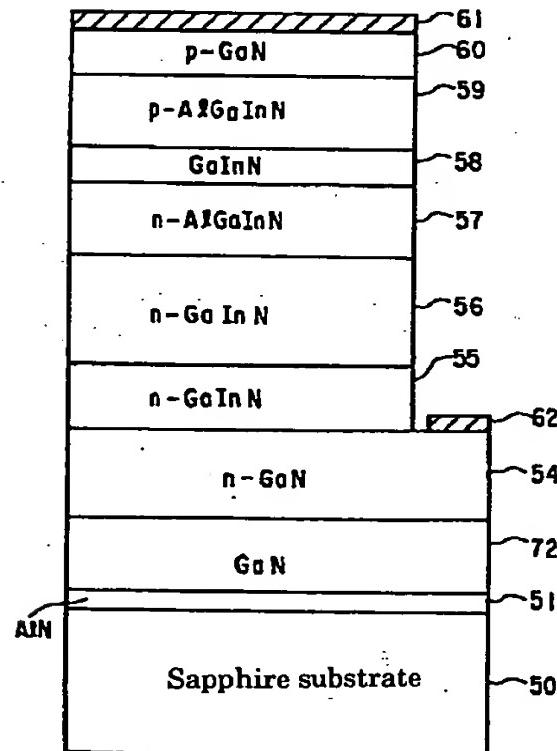


Fig. 7

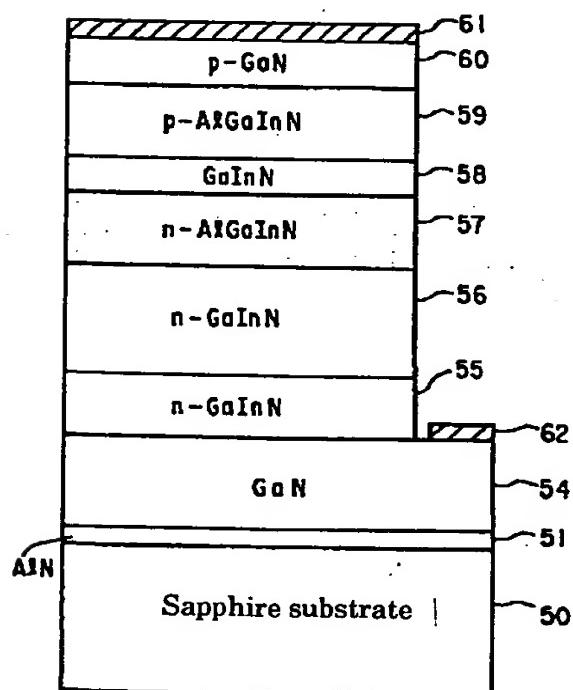


Fig. 9

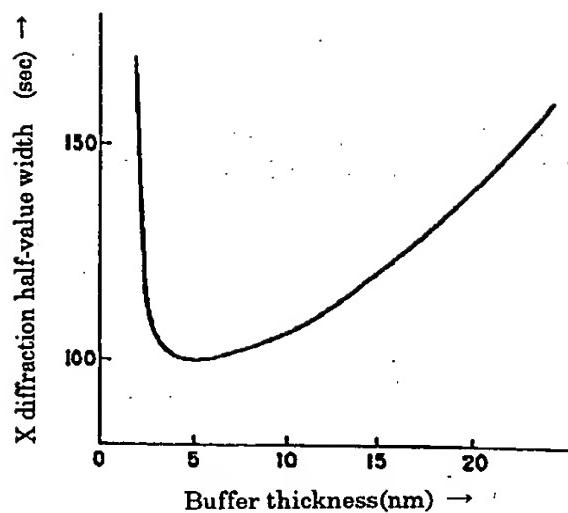
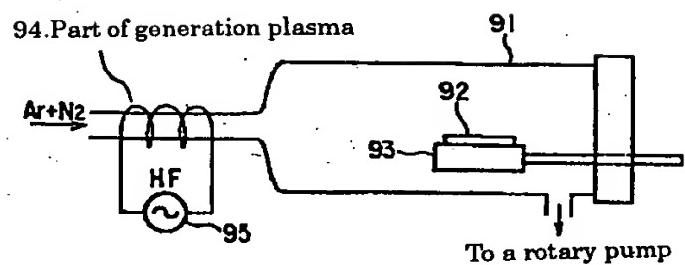


Fig. 10



**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-249795

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int. C1.

H 01 L 33/00

識別記号

府内整理番号

C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-38157

(22) 出願日 平成6年(1994)3月9日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 大場 康夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 波多野 吾紅

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

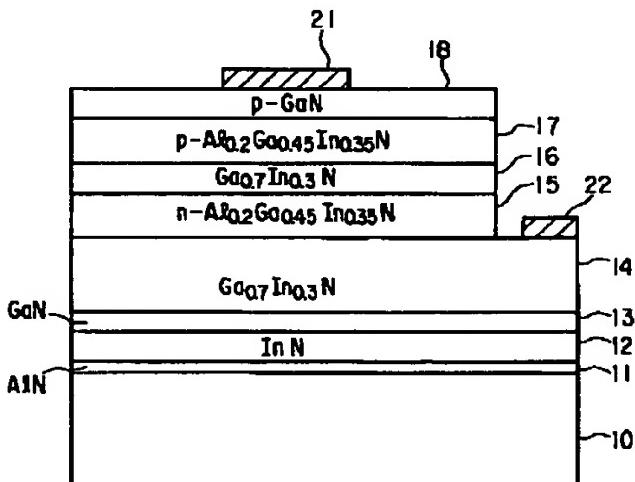
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】半導体素子

(57) 【要約】

【目的】 サファイア基板上に高品質なAlGaN系薄膜を再現性良く成長して、高輝度短波長半導体発光素子の実現を可能とする。

【構成】 サファイア基板10上にバッファ層を介してAlGaN系材料からなる複数の半導体層を積層してなる半導体発光素子において、バッファ層を、基板10の表面に10nm以下の厚さに疎らに(粒状に)形成されて多孔質状となる極性制御及び核形成用のAlN第1バッファ層11と、第1バッファ層11の上にバッファ層11よりも厚く形成された熱歪み緩和用のInN第2バッファ層12とで構成したことを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶基板上にバッファ層を介してA<sub>1</sub>G<sub>a</sub>I<sub>n</sub>N系材料からなる複数の半導体層を積層してなる半導体素子において、

前記バッファ層は、A<sub>1</sub>G<sub>a</sub>I<sub>n</sub>N系材料からなり、極性制御及び核形成のために前記基板表面に多孔質状に形成されたものであることを特徴とする半導体素子。

【請求項2】 単結晶基板上にバッファ層を介してA<sub>1</sub>G<sub>a</sub>I<sub>n</sub>N系材料からなる複数の半導体層を積層してなる半導体素子において、

前記バッファ層は、A<sub>1</sub>G<sub>a</sub>I<sub>n</sub>N系材料からなり前記基板表面に多孔質状に形成された極性制御及び核形成用の第1バッファ層と、A<sub>1</sub>G<sub>a</sub>I<sub>n</sub>N系材料からなり第1バッファ層上に該バッファ層よりも厚く形成された熱歪み緩和用の第2バッファ層とからなるものであることを特徴とする半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、A<sub>1</sub>G<sub>a</sub>I<sub>n</sub>N系材料を用いた半導体素子に係わり、特に基板と素子作成のための半導体積層構造との間に設けるバッファ層の改良をはかった半導体素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窒素を含むIII-V族化合物半導体の一つであるGaNはバンドギャップが3.4eVと大きく、また直接遷移型であり、短波長発光素子用材料として期待されている。この材料系では、格子整合する良質な基板がないため、サファイア基板上に成長することが多いが、サファイアとGaNは格子不整合が15%程度と大きいために島状に成長しやすい。さらに、良質なGaN層を成長するためにその膜厚を厚くすると、サファイア基板とGaN(又はAlGaN)間の熱膨脹差により冷却時に転位が増大したりひび割れが生じるために、高品質の膜を成長するのは困難であった。

【0003】 これに対し格子不整合の影響を緩和するために、サファイア基板上に極薄膜のアモルファス又は多結晶のAIN又はGaNを低温成長によりバッファ層として形成した後、その上にGaN層を形成する方法が知られている。このとき、アモルファス又は多結晶のバッファ層が熱歪みを緩和し、バッファ層内部に含まれている微結晶が1000°Cの高温時に方位が揃った種結晶となり、GaN層の結晶品質が向上すると考えられている。

【0004】 この方法を用いた場合、例えばX線回折の半値幅で表わされる結晶の品質はバッファ層の成長条件に大きく依存する。即ち、バッファ層が厚い場合、成長核となる種結晶の方位が乱れるために結晶品質が劣化する。一方、バッファ層厚が薄くなるに従って半値幅は減少するが、薄すぎるとバッファ層の機能が全く失われて結晶の表面状態が急激に劣化する。つまり、バッファ層

2

の成長条件が厳しく制限される上に、結晶品質も十分とは言えなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来、サファイア基板上に高品質のAlGaN系薄膜を結晶成長させるのは困難である。さらに、アモルファスや多結晶のバッファ層を用いても、バッファ層の成長条件が厳しく制限される上に、バッファ層上に形成されるAlGaN系薄膜の結晶品質も十分とは言えない。このため、AlGaN系材料を用いた高輝度短波長の半導体発光素子を実現することは困難であった。

【0006】 本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、格子整合しない基板上にも高品質なAlGaN系薄膜を再現性良く形成することができ、例えば高輝度短波長半導体発光素子の実現を可能とする半導体素子を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】 上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。

20 即ち、本願の第1の発明は、単結晶基板上にバッファ層を介してAlGaN系材料からなる半導体層を積層してなる半導体素子において、バッファ層が、AlGaN系材料からなり、基板表面に多孔質状に形成されたことを特徴とする。

【0008】 ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

- (1) バッファ層は、基板表面に極薄く疎らに形成され(粒状であり)、平均膜厚が10nm未満であること。
- (2) バッファ層は、AINであること。
- (3) 単結晶基板は、サファイア基板、好ましくはサファイア基板のc面であること。
- (4) バッファ層上に形成する半導体層は、活性層をp型及びn型のクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造をなしで発光ダイオードを構成すること。

(5) バッファ層の成長温度は、350~800°C、より望ましくは500~700°Cであること。

(6) バッファ層を形成した後に素子形成のための半導体層を成長開始するまでの昇温過程を、アンモニアを含まない水素雰囲気で行うこと。

40 【0009】 また、本願の第2の発明は、単結晶基板上にバッファ層を介してAlGaN系材料からなるの半導体層を積層してなる半導体素子において、バッファ層がAlGaN系材料からなり、基板表面に多孔質状に形成された第1バッファ層と、第1バッファ層よりもバンドギャップが狭く、かつ第1バッファ層よりも厚く形成された第2バッファ層との積層構造から構成したことを特徴とする。

【0010】 ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

- 50 (1) 第1バッファ層は、基板表面に極薄く疎らに形成さ

れ（粒状であり）、平均膜厚が10nm未満であること。

(2) 第1バッファ層はAlNであり、第2バッファ層はInN又はGaNであること。

(3) 第2バッファ層上に、該バッファ層のInの蒸発を防止するためのキャップ層を形成すること。

(4) 単結晶基板は、サファイア基板、好ましくはサファイア基板のc面であること。

(5) バッファ層の成長温度は、350～800°C、より望ましくは500～700°Cであること。

(6) バッファ層上に形成する半導体層は、活性層をp型及びn型のクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造をなしで発光ダイオードを構成すること。

(7) バッファ層を形成した後に素子形成のための半導体層を成長開始するまでの昇温過程を、アンモニアを含まない水素雰囲気で行うこと。

【0011】本発明者らの研究によれば、バッファ層の役割としては従来考えられてきた格子不整合緩和の他に成長面の極性制御のための成長核形成が本質的に重要であることが判明した。即ち、バッファ層なしでサファイア基板上にGaN層を直接成長した時には基板結晶と窒素原料が反応し、サファイアは無極性の結晶構造を有しているため、生成物である窒化物の極性は乱れたものとなる。

【0012】一方、基板温度が700°C以下の時には、V族元素の窒素供給源として働く原料分子若しくはその分解物が有効に表面に留まり最初にN原子面が形成されるために、成長面はIII族原子が出たA面に制御される。従って、例えばN原料に低分解率のアンモニアを使用した場合、N原料不足のために不安定になるN原子面（B面）の形成が抑制される。これが、低温成長バッファ層による結晶品質改善の大きな理由と考えられる。

【0013】従って、バッファ層の役割としては成長面の極性制御のための成長核形成が重要であり、このように働く成長核は膜として存在する必要はなく、むしろ基板表面に疎らに形成される方がバッファ層の成長条件や厚さ等によらず結晶品質が向上すると考えられる。これは、サファイア基板表面では通常800°C以上の基板温度でGaNが成長核を形成しにくいために、GaNは予め低温で形成された成長核から基板表面に沿って横方向に成長し、結果的に一つの成長核から成長した領域では格子不整合に起因する結晶欠陥が殆どないと考えられるからである。

【0014】なお従来、バッファ層が薄い時に生じる急激な結晶品質の劣化は、基板が窒素原料と直接反応して極性の乱れた部分が形成されるのが原因と考えられる。具体的には、サファイア基板上に例えばAlNバッファ層を介して半導体素子形成のためのGaN層を成長する場合、III族原料（TMA）とV族原料（NH<sub>3</sub>）の供給によりバッファ層を成長した後、III族原料を供給を

停止し、所定温度まで昇温した後に別のIII族原料（TMG）を供給してGaN層の成長を開始する。このとき、V族原料は供給したままであるので、バッファ層が薄いと昇温過程で基板がアンモニアと直接反応することになる。

【0015】これに対し、昇温をアンモニアを含まない、又は窒素元素の脱離を防ぐだけの微量の窒素原料のみを含む雰囲気下で行えば、基板表面が窒化されることなく核形成ができる。但しこの場合、温度が上昇してから水素とアンモニア等の熱的性質の大きく異なるガスを切り替えることになり、雰囲気ガスの熱的な性質が変わるために、基板の表面温度が変化するという問題が生じる。本発明者らは、これを抑えるためには、成長を気体の熱伝導率が急激に減少する70Torr以下、望ましくは40Torr以下の減圧下で行うことが重要であることを見出した。

【0016】図9は、水素中に昇温した時のAlNバッファ層厚とその上に成長したGaN層のX線回折半価幅との関係を示す。バッファ層厚が10nmより薄い3～8nmの時に従来より大幅に高品質のエピタキシャル層が得られている。このとき、バッファ層は完全な膜状ではなく、AlNの微結晶が疎らに形成されて多孔質状となっている。ここで、バッファ層厚が10nmより薄くても高品質のエピタキシャル層が得られることは、バッファ層の成長条件が緩やかになることを意味し、生産性の向上につながる。

【0017】このように多孔質のバッファ層を形成した場合、基板表面が露出した上に成長する層は小さな核から成長するので、横方向の成長が促進され、欠陥の少ない層が成長できると考えられる。横方向の結晶成長をより促進するには、基板にはサファイアc面を用いることが最も良い結果が得られる。また、面方位のバラツキや表面欠陥のある基板を用いた場合には、c面からa面方向に0.5°から10°（望ましくは1°から5°）傾斜した基板が有効である。傾斜基板を用いることで、より高品質な膜形成が可能となる。

【0018】ここで、成長核となるAlN微結晶の間隔は、その成長温度で決まり温度が高いほど広くなる。横方向の成長が疎外されないためには、成長核の間隔が広くなる高温が望ましい。しかし、高温成長では成長核の極性が乱れるため、バッファ層の成長温度は制限される。良好な結果が得られたのは、350°Cから800°Cの範囲であり、望ましくは500°Cから700°Cである。

【0019】また、この方法を用いても、良質なGaN層を成長するためにその膜厚を厚くすると、GaNの成長温度が1000°C程度と高いため、サファイア基板とGaN（又はAlGaN）間の熱膨脹差により冷却時に転位が増大したりひび割れが生じたりする。従つて、熱歪み緩和にはバッファ層を厚くして、同時に成長

温度を低温化して温度差による歪みを小さくする必要がある。しかし、成長核形成用の第1バッファ層を厚くすると成長核となる種結晶の方位が乱れるために結晶品質が劣化する。そこで本発明においては、成長核形成用の第1バッファ層上に熱歪み緩和用の第2バッファ層を積層することが有効である。

【0020】熱歪み緩和のためのバッファ層は必ずしもアモルファス又は多結晶である必要はない。従って、結晶化温度が低いため単結晶化しやすいと考えられてきたInを構成元素として含む材料を第2バッファ層として用いることができる。即ち、InはNとの結合が弱くAlNに対して柔軟性を有しているため、Inを構成元素として含むバッファ層は歪みを有効に緩和できる。なお、第2バッファ層には、Inを構成元素として含む材料以外にも、第1バッファ層よりもバンドギャップの広い材料であれば、一般に柔軟性が良好であるため、特に限定されず用いることが可能である。この場合、単結晶に近いバッファ層を用いられるので膜厚を厚くできるのでさらに有効である。

【0021】熱歪み緩和用の第2バッファ層の膜厚としては、50nmから1000nmまでの広い範囲で有効であり、成長しやすいのはIn組成が10%から90%のときである。Inを構成元素として多量に含む材料をバッファ層として成長するには、Inの表面移動度が大きく300°Cから1100°Cまでの広い温度範囲で形成できるが、核形成がしにくいためにIn組成の少ない層を予め成長することが望ましい。

【0022】以上のように、核形成用の第1バッファ層には小さな成長核を形成するため、バンドギャップが広い、例えばAl組成の大きい材料が有効であり、熱歪み緩和用の第2バッファ層としてはバンドギャップが狭い、例えばIn組成の大きい材料が有効である。また、このような熱歪み緩和用の第2バッファ層上にGaN系材料からなる素子構造を形成するときには、Inの脱離を防ぐためにGaN、AlN、AlGaN等のInを含まないキャップ層を、Inの脱離が急速ではない500°Cから800°Cの基板温度範囲で予め形成するのが望ましい。このキャップ層の厚さは、50nmから1000nmの範囲にあればよい。

【0023】なお、本発明でバッファ層とは核形成、極性制御、熱歪み緩和等の目的を持った膜状若しくは粒状の結晶層のことを言う。このように本発明によれば、サファイア等の単結晶基板上にAlN等の多孔質状のバッファ層を形成することにより、基板上にAlNの微結晶が疎らに形成される。これは、半導体層の横方向エピタキシャル成長の核となる。また、バッファ層を形成した後に半導体素子作成のための複数の半導体層を成長開始するまでの昇温を、アンモニアを含まない例えば水素雰囲気を行うことにより、基板表面と窒素との反応を防止して基板表面の極性の乱れを防止できる。従って、バッ

ファ層上に形成する複数の半導体層の結晶品質及び再現性の向上をはかることができる、結果として、低欠陥のAlGaN層の成長が可能となり、高輝度短波長発光素子の実現が可能となる。

【0024】また、AlN等の第1バッファ層上にInNやGaInN等の第2バッファ層を形成することにより、第2バッファ層が熱歪み緩和層として機能することになり、バッファ層上に形成する複数の半導体層の結晶品質向上により有効となる。

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

(実施例1) 図1は、本発明の第1の実施例に係わる青色発光ダイオードの素子構造を示す断面図である。即ち、サファイア基板(単結晶基板)10のc面上に成長核形成と極性制御用のAlN第1バッファ層11(9nm)が580°Cにて成長形成され、さらに熱歪み緩和用のInN第2バッファ層12(0.5μm)が500°Cにて成長形成され、その上にIn蒸発防止用のGaNキャップ層13(0.1μm)が成長形成されている。

【0026】これらの各層11～13が形成された後に、1050°Cまで昇温され、結晶欠陥低減用のGa<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N欠陥低減層14(3.0μm)、素子として動作するSiドープのn型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.25</sub>Nクラッド層(1.0μm)15、Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N層活性層(0.5μm)16、Mgドープのp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.25</sub>Nクラッド層(1.0μm)17、Mgドープのp型GaNコンタクト層(0.5μm)18が順次形成されている。

【0027】そして、コンタクト層18上にはp側電極21としてAu/Cr/Pdが形成され、欠陥低減層14上にはn側電極22としてAu/AuGeが形成されている。

【0028】このような構造では、AlN第1バッファ層11は基板10上に疎らに粒状に形成されて多孔質状となり、後続する素子作成のためのAlGaN系半導体層の成長の際の有効な成長核となる。さらに、InN第2バッファ層12は熱歪み緩和層として働き、AlGaN系半導体層と基板10との熱膨脹差に起因する転位の発生やひび割れを未然に防止することができる。即ち、2つのバッファ層11、12の働きにより良質のAlGaN系半導体層を形成することができ、高輝度短波長の発光ダイオードを実現することが可能となる。

【0029】図2は、活性層16のバンドギャップを変えて発光波長を変えたものである。図2(a)は緑色発光ダイオードの例であり、欠陥低減層14'の組成をGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N、クラッド層15'、17'の組成をAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.25</sub>In<sub>0.55</sub>N、活性層16'の組成をGa<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Nとしている。図2(b)は赤色発光ダ

イオードの例であり、欠陥低減層14''の組成をGa<sub>0.3</sub>In<sub>0.7</sub>N、クラッド層15'', 17''の組成をAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.6</sub>In<sub>0.75</sub>N、活性層16''の組成をGa<sub>0.3</sub>In<sub>0.7</sub>Nとしている。

【0030】図3(a)は、熱歪み緩和用の第2バッファ層32としてGa<sub>0.6</sub>In<sub>0.5</sub>N混晶を用いた例であり、キャップ層33としてはAl<sub>1</sub>GaNを用いた。また、この場合には核形成用の第1バッファ層11は省略してもよく、図3(b)はそのような例である。熱歪み緩和用のバッファ層32としてAl<sub>0.6</sub>In<sub>0.5</sub>N混晶等の他の混晶も同様に使用できる。熱歪み緩和用の第2バッファ層32として混晶を使用する場合には、Inの蒸発は遅いのでIn蒸発防止用のキャップ層33は省略してもよく、図3(c)はそのような例である。

【0031】図4は、本実施例素子の製造に使用した成長装置を示す概略構成図である。図中41は石英製の反応管であり、この反応管41内にはガス導入口42から原料混合ガスが導入される。そして、反応管41内のガスはガス排気口43から排気されるものとなっている。

【0032】反応管41内には、カーボン製のサセプタ44が配置されており、試料基板47はこのサセプタ44上に載置される。また、サセプタ44は高周波コイル45により誘導加熱される。なお、基板47の温度は図示の熱電対46によって測定され、別の装置により制御されるようになっている。

【0033】次に、図4の成長装置を用いた発光ダイオードの製造方法について説明する。まず、試料基板47(サファイア基板10)をサセプタ44上に載置する。ガス導入口42から高純度水素を毎分11導入し、反応管41内の大気を置換する。次いで、ガス排気口43をロータリーポンプに接続し、反応管41内を減圧し、内部の圧力を20~70Torrの範囲に設定する。

【0034】次いで、基板47を水素中で1100°Cに加熱し表面を清浄化する。次いで、基板温度を450~900°Cに低下させた後、H<sub>2</sub>ガスをNH<sub>3</sub>ガス、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス或いはNを含む有機化合物、例えば(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>に切り替えると共に、有機金属Ga化合物、例えばGa(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>或いはGa(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を導入して成長を行う。同時に有機金属Al化合物、例えばAl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>或いはAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、有機金属In化合物、例えばIn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>或いはIn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を導入してAl、Inの添加を行う。

【0035】ドーピングを行う場合にはドーピング用原料も同時に導入する。ドーピング用原料としては、n型用としてSi水素化物、例えばSiH<sub>4</sub>又は有機金属Si化合物、例えばSi(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、p型用として有機金属Mg化合物、例えばCp<sub>2</sub>Mg或いは有機金属Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等を使用する。Inの取り込まれ率を改善するためにInを含む層を形成するときには、窒素、Ar等の水素を含まない雰囲気下にて成長し、原料として

アンモニアより分解率の高い(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を用いる。

【0036】なお、p型ドーパントの活性化率を上げるために、結晶中への水素の混入を抑制することが重要である。そこで、成長温度から850°Cから700°Cまでは窒素の解離を抑えるためにアンモニア中で冷却し、それ以下の温度では冷却過程での水素の混入を抑制するため不活性ガス中で冷却する。さらに、p型ドーパントの活性化率を上げる必要があるときにはRFプラズマにより生成した窒素ラジカル中に熱処理する。これは、結晶中からの窒素原子の脱離が完全に防止でき900°Cから1200°Cの高温での熱処理が可能であるだけでなく、窒素空孔等の結晶欠陥を除去できることによる。

【0037】具体的には、原料としてNH<sub>3</sub>を1×10<sup>-3</sup>mol/min、Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を1.1×10<sup>-5</sup>mol/min、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を1×10<sup>-6</sup>mol/min導入して成長を行う。基板温度は1050°C、圧力38Torr、原料ガスの総流量は11/min、ドーパントにはn型にSi、p型にMgを用いる。原料としてはSi(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Cp<sub>2</sub>Mgを使用する。

【0038】かくして得られたウェハをX線回折で評価したところ、結晶欠陥が飛躍的に減少し、高輝度短波長発光素子の実現が期待できた。また、ウェハを窒素ラジカル中で400~1100°C(好ましくは700~1000°C)でアニールすることにより、アニール中のNの抜けを抑え、p型層をより低抵抗化することが可能である。図10にアニール用の装置の概略図を示す。なお、図中91は反応管、92はウェハ、93はヒータを兼ねたサセプタ、94はガスを活性化するための高周波コイル、95は高周波電源を示している。

【0039】なお、アニールは活性水素を放出しない窒素含有化合物で行うのも効果的である。具体的には、アジド基を有する有機化合物、例えばエチルアジド中のアニールもアニール中のNの抜けを抑え、Hの取り込まれがないためp型層をより低抵抗化することが可能となる。

(実施例2) 図5は、本発明の第2の実施例に係わる発光ダイオードの素子構造を示す断面図である。この実施例は、コンタクト層をp側だけではなくn側にも設けることにより、効率をさらに向上させたものである。

【0040】サファイア基板50のc面上に成長核形成と極性制御用のAlN第1バッファ層51(9nm)が350°Cにて成長形成され、さらに熱歪み緩和用のGa<sub>0.6</sub>In<sub>0.5</sub>N第2バッファ層52(0.5μm)が550°Cにて成長形成され、その上にIn蒸発防止用のGaNキャップ層53(0.1μm)が650°Cにて成長形成されている。

【0041】これらの各層51~53が形成された後に、1050°Cまで昇温され、Se若しくはSドープのn型GaNコンタクト層54(2.0μm)、格子不整

合緩和用のSe若しくはSドープGaInN(GaN~Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N)組成グレーディング層55(1.0μm)、さらに結晶欠陥低減用のSe若しくはSドープGa<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N欠陥低減層56(4.0μm)、素子として動作するSe若しくはSドープ( $1 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup>)のn型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.55</sub>In<sub>0.35</sub>Nクラッド層57(1.0μm)、Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N活性層58(0.5μm)、Mg若しくはZnドープ( $1 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup>)のp型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.55</sub>In<sub>0.35</sub>Nクラッド層59(1.0μm)、Mg若しくはZnドープ( $5 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup>)のp型GaNコンタクト層60(0.5μm)が順次成長形成されている。

【0042】そして、コンタクト層60上にはPd:500nm, Cr:100nm, Au:500nmが、コンタクト層54上にはAuGe:100nm, Au:500nmが形成されたのち、不活性ガス若しくはN<sub>2</sub>中で400~800°Cで熱処理されオーミック電極(p側電極61, n側電極62)が形成されている。

【0043】このような構造であっても、AlN第1バッファ層51とGaN第2バッファ層12の働きにより、良質のAlGaN系半導体層を形成することが可能となり、第1の実施例と同様の効果が得られる。また本実施例で、活性層58とクラッド層57, 59の間で0.3%の格子不整合があるので、発光波長が長波長化し、吸収を低減することができる。

【0044】なお、本実施例では、格子不整合緩和のための組成グレーディング層55を設けたが、必ずしもグレーディングにする必要はない。また、熱歪み緩和層としてはGaNに限らずGaNを用いることもでき、図6はそのような例である。ここではサファイア基板50のc面上に成長核形成と極性制御用のAlN第1バッファ層51(9nm)が350°Cにて成長形成され、さらに熱歪み緩和用のGaN第2バッファ層72(0.5μm)が550°Cにて成長形成されている。そして、この上に図5と同様に各層54~60が成長形成されている。

【0045】さらに、熱歪み緩和用のバッファ層はなくともよく、図7はそのような例である。サファイアのc面からa方向に5°オフした基板50上に成長核形成と極性制御用の粒状AlN第1バッファ層51(平均膜厚5nm)が400°Cにて形成されている。そして、この上に図5と同様に各層54~60が成長形成されている。

【0046】成長核形成のためにはできるだけ小さな粒が疎らに形成されている方が横方向の成長が促進され高品質の層ができる。また、a面上に成長した場合には成長表面に縞模様が観測されることが多かったが、粒状バッファ層の採用により、鏡面成長が可能になった。さらに、成長核形成のためのバッファ層としてはGaNを使用してもよく、その場合は、GaNが成長する限界まで

極微量のアンモニアを導入することにより窒素の解離を抑えることができる。

【0047】図8はGaNを成長する際のアンモニア流量と成長速度の関係であり、総流量(11/min)の200分の1までアンモニアを減少してもGaNは成長し、総流量の50分の1程度の時に膜厚が最大になる。そこで、総流量の1/50~1/200程度のアンモニアを導入した場合に窒素の解離が最も抑えられ、そのような条件下では成長核形成のためのバッファ層としてGaNを使用できる。

【0048】なお、本発明は上述した各実施例に限定されるものではない。素子構造は実施例で述べたものに何等限定されるものではなく、適宜変更可能である。要は、単結晶基板上にAlGaN系材料からなる半導体層を形成して発光素子等を作成するものに適用することができる。また、基板は必ずしもサファイア基板に限るものではなく、SiC、その他の単結晶を用いることもできる。また、本発明は必ずしも発光素子に限るものではなく、例えば高温動作半導体素子にも適用することが可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

#### 【0049】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、AlGaN系材料からなる素子形成のための半導体層の結晶品質及び再現性の向上をはかることができ、結果的に低欠陥のAlGaN系半導体層の成長が可能となり、高輝度短波長発光素子等の実現が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例に係わる青色発光ダイオードの素子構造を示す断面図。

【図2】第1の実施例の変形例を示す断面図。

【図3】第1の実施例の別の変形例を示す断面図。

【図4】実施例素子の製造に使用した成長装置を示す概略構成図。

【図5】第2の実施例に係わる発光ダイオードの素子構造を示す断面図。

【図6】第2の実施例の変形例を示す断面図。

【図7】第2の実施例の変形例を示す断面図。

【図8】GaNを成長する際のアンモニア流量と成長速度の関係を示す特性図。

【図9】AlNバッファ層厚とGaN層のX線回折半値幅の関係を示す特性図。

【図10】実施例に使用したアニール装置を示す概略構成図。

#### 【符号の説明】

10, 50…サファイア基板(単結晶基板)

11, 51…AlN第1バッファ層

12…InN第2バッファ層

13, 53…GaNキャップ層

14, 56…GaN欠陥低減層

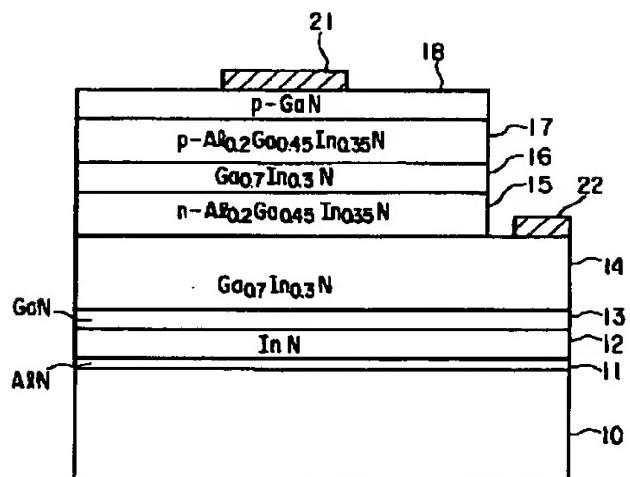
11

- 15, 57…n型AlGaNクラッド層  
 16, 58…n型GaN活性層  
 17, 59…p型AlGaNクラッド層  
 18, 60…p型GaNコンタクト層  
 21, 22, 61, 62…電極  
 32…GaNバッファ層

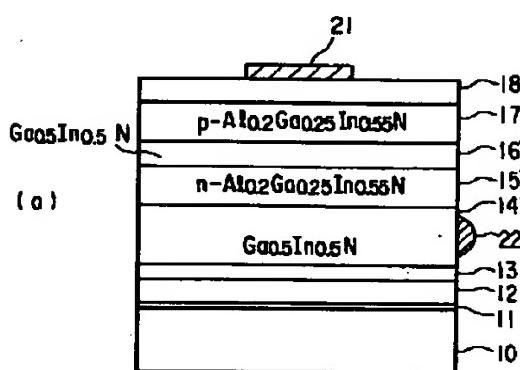
12

- 33…AlGaNキャップ層  
 52…GaN第2バッファ層  
 54…n型GaNコンタクト層  
 55…n型GaN組成グレーディング層  
 72…GaN第2バッファ層

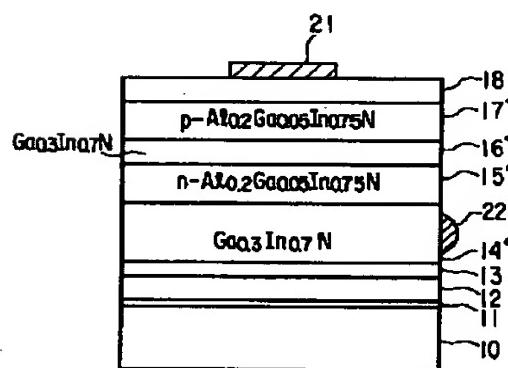
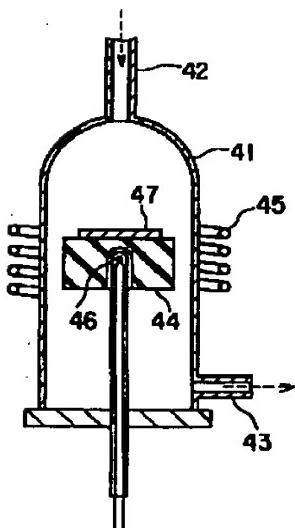
【図1】



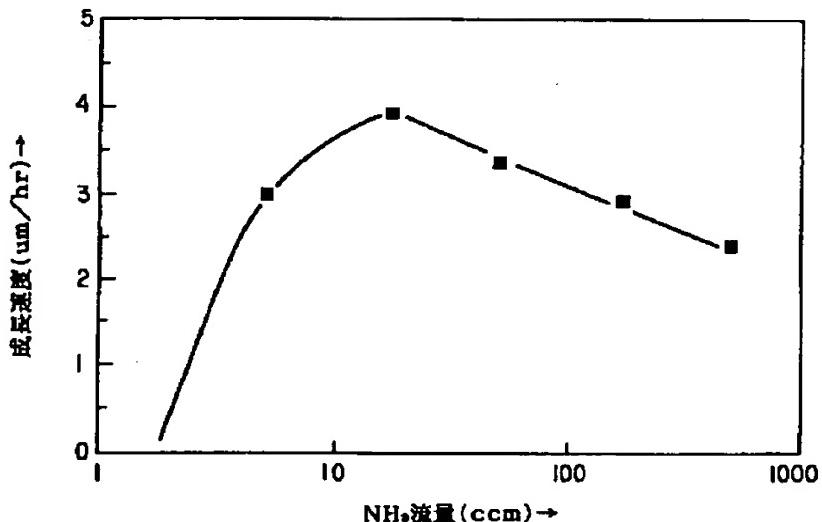
【図2】



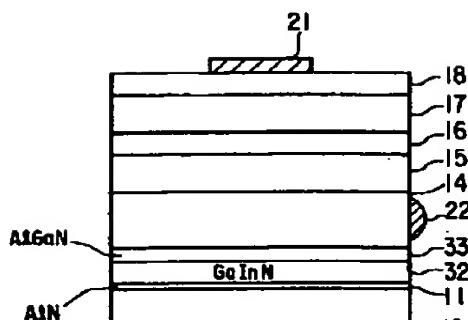
【図4】



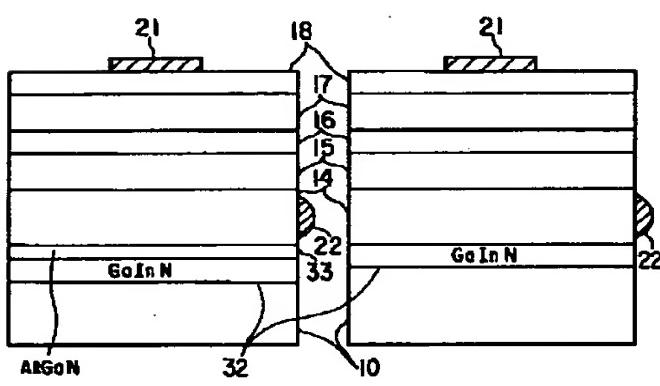
【図8】



【図3】



(a)

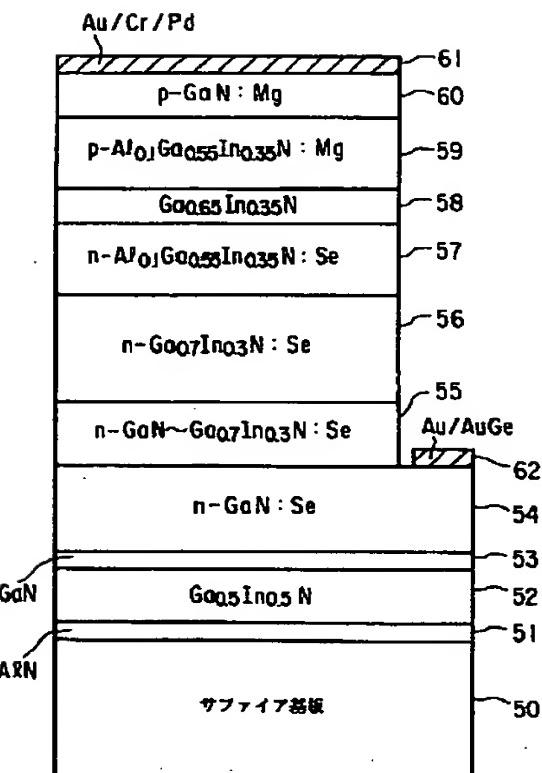


AlN

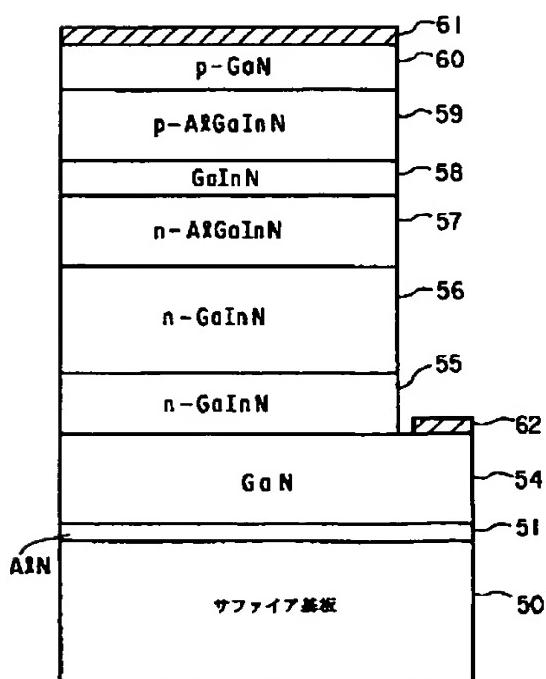
(b)

(c)

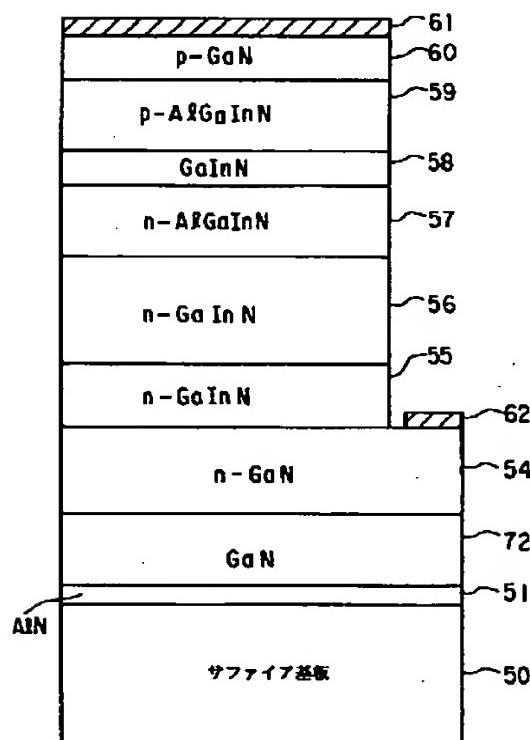
【図5】



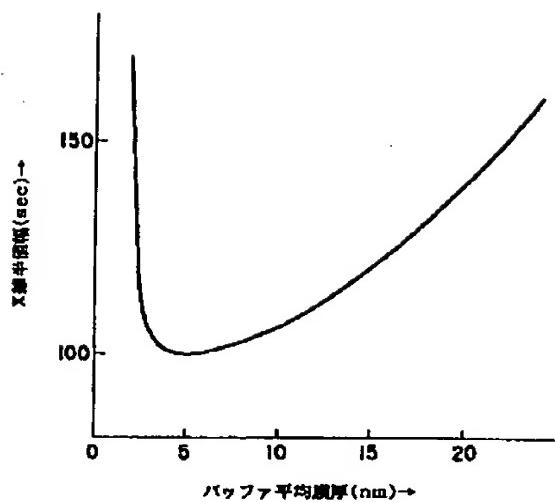
【図7】



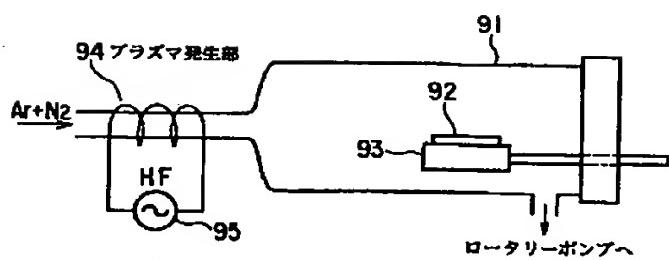
【図6】



【図9】



【図10】



**This Page Blank (uspto)**